

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/109788 A1

(51) 国際特許分類: H01L 21/304, G03F 7/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008162

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 4 日 (04.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-159896 2003 年 6 月 4 日 (04.06.2003) JP
特願2003-290711 2003 年 8 月 8 日 (08.08.2003) JP
特願 2003-385788
2003 年 11 月 14 日 (14.11.2003) JP
特願 2003-385795
2003 年 11 月 14 日 (14.11.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田村 敦司 (TAMURA, Atsushi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市 湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 土井 康広 (DOI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市 湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-6591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目 7 番 3 1 号 OMMビル 5 階 私書箱 2 6 号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REMOVING AGENT COMPOSITION AND REMOVING/CLEANING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 剥離剤組成物およびこれを用いた剥離洗浄方法

(57) Abstract: A method for cleaning a semiconductor substrate or a semiconductor device having metal wiring by using a removing agent composition for removing deposits on the semiconductor substrate or semiconductor device is disclosed wherein the removing agent composition contains a dissolving agent having an alumina-dissolving amount of not less than 10 ppm determined by a standard test (A-1) and a retardant having an aluminum-etching amount of not more than 7 nm determined by a standard test (B-1). The removing agent composition substantially contains no fluorine-containing compound. Also disclosed are a method for manufacturing a semiconductor substrate or a semiconductor device including a step for performing such a cleaning method, and a removing agent composition containing a specific acid and a specific inorganic acid salt and/or a specific organic acid salt. The cleaning method and removing agent composition can be preferably used for manufacturing high-speed, highly-integrated electronic components such as LCD, memory or CPU with excellent quality, in particular the cleaning method and removing agent composition can be preferably used for cleaning a semiconductor substrate and a semiconductor device wherein a wiring material containing aluminum and/or titanium is used.

(57) 要約: 本発明は、金属配線を含む半導体基板又は半導体素子を剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する方法であって、前記剥離剤組成物が、標準試験(A-1)によるアルミナ溶解量が10ppm以上の溶解剤と標準試験(B-1)によるアルミニウムエッチング量が7nm以下である抑制剤とを含有し、含フッ素化合物を実質的に含有しないものである半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、該方法を含む工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法、並びに特定の酸と、特定の無機酸塩及び/又は有機酸塩とを含有する剥離剤組成物に関する。本発明の剥離洗浄方法及び剥離剤組成物は、高速化、高集積化がより進んだ、品質の優れたLCD、メモリ、CPU等の電子部品の製造、中でもアルミニウム及び/又はチタンを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子の洗浄に好適に使用することができる。

WO 2004/109788 A1

W20 Rec'd PCT/PTO 22 NOV 2005

明 細 書

剥離剤組成物およびこれを用いた剥離洗浄方法

発明の属する技術分野

本発明は、シリコンウェハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する工程において使用したレジストをアッシングにより除去した後に残存するデポ（金属材料由来の酸化生成物等）を、金属配線を含む半導体基板又は半導体素子から剥離洗浄する方法、この剥離洗浄方法を用いる半導体基板又は半導体素子の製造方法、並びに剥離剤組成物に関する。

また、本発明は、シリコンウェハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する工程において使用したレジストをアッシングにより除去した後に残存するデポを除去するための剥離剤組成物、及びこれを用いて洗浄する半導体の洗浄方法、並びに該剥離剤組成物を用いてデポを剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

半導体素子の製造において、スパッタリング等の方法で薄膜を形成し、リソグラフィにより薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する。これをエッチングレジストとして下層部の薄膜を選択的にエッチングで除去した後、アッシングにてレジストを除去する工程が取られる。その後、残存するデポを剥離剤を用いて除去する工程が必要とされる。

従来のアルミニウム配線を用いた半導体素子の剥離剤として様々な剥離剤組成物が提案されており、含フッ素化合物を用いた剥離剤やヒドロキシルアミンに代表されるアミンを用いた剥離剤が主に使用されている。

しかしながら、半導体素子の高速化、高集積化の要求が高まるにつれ、配線の

微細化が進み、配線幅が狭くなってきていることから、洗浄時に剥離剤による配線の腐食（エッチング）が起こらないことが必要条件となってきた。

特開平 10-55993 号公報には、金属膜を腐食しない洗浄剤として、4 級アンモニウム塩又は有機カルボン酸アンモニウム塩と、フッ化アンモニウム、水溶性有機溶剤、無機酸又は有機酸で構成された剥離剤組成物が開示されているが、この剥離剤組成物は、従来の配線幅が広い素子のレベルでの使用には効果があるが、配線幅が狭い素子では、フッ化アンモニウムのアルミニウム配線に対する腐食性が大きいために使用には問題がある。

また、特開 2000-267302 号公報には、有機酸と界面活性剤（有機硫酸塩、スルホン酸塩、脂肪酸塩等）を組み合わせた剥離剤組成物が開示されているが、デポ剥離力は弱く、このデポの除去性を高めるために有機酸量を増やすと、アルミニウム配線の腐食が生じてしまうため、十分な効果が得られない。したがって、配線幅が狭い素子で必要なデポ除去性とアルミニウム配線の低腐食性の両者を満足できるものは得られていないのが現状である。

一方、配線間をつなぐビアホール形成時においても、配線幅の微細化により、ビアホール底のチタン、窒化チタンをエッチングした際の、チタン由来のデポが多量に付着する傾向が高まっている。これら、チタン由来のデポはその後のアッシング工程でさらに固着してしまい、非常に剥離洗浄が困難になるため、含フッ素化合物系剥離剤やアミン系剥離剤を用いて剥離を行っても十分な剥離性が得られない。

上記のような問題に対し、過酸化水素と第四級アンモニウム塩と過酸化水素化物を含有する剥離剤（特開 2002-202618 号公報）、過酸化水素と第四級アンモニウム塩と防食剤を含有しアルカリ条件下で使用される剥離剤（特開 2003-5383 号公報）等が提案されているが、高温条件下での剥離洗浄が必要であり、チタン由来のデポに対する剥離性がまだ充分ではないため、問題を解決するに至っていない。

また、特開平10-256210号公報、特開平11-316464号公報に示されているような有機酸と水や、有機酸と水溶性溶剤と水の組み合わせによる水系洗浄剤を用いて洗浄しようとした場合、洗浄初期に比べて、連続洗浄するにつれて、デポ除去性が低下したり、アルミニウム配線の防食性が悪化するなどの問題が起こり、現実には長期の連続洗浄はできない。したがって、短期間で剥離剤を入れ替えて使用する必要がある。

一方、特開2000-232063号公報に示されているようなリン酸とリン酸アンモニウムの系や、特開10-55993号公報に示されているようなフッ化アンモニウムと酸と有機カルボン酸アンモニウム塩の系においては、連続洗浄に伴う洗浄特性の変化は小さいが、洗浄初期の段階から、基本的特性であるデポの溶解性とアルミニウム配線の防食性との両立が不十分である。

また、特開平9-279189号公報、特開2001-26890号公報にもそれぞれ半導体の洗浄に使用される水系洗浄剤が開示されているがいずれもデポ除去性とアルミニウム配線の防食性との両立が不十分である。

特に、今後の高速、高集積化に必要な配線幅が小さい180 nm以下の配線を有するような半導体基板や半導体素子においては、これらの従来公知の水系剥離剤を使用するのは難しいのが現状である。

また、従来公知の水系剥離剤を解放された洗浄槽で長期に使用される場合や循環使用される場合、時間とともに半導体基板等が汚染されるという問題もあり、現実には短時間で剥離剤を交換することで対処している。

発明の要約

即ち、本発明の要旨は、

(1) 金属配線を含む半導体基板又は半導体素子を剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する方法であって、前記剥離剤組成物が、標準試験(A-1)によるアルミナ溶解量が10ppm以上の溶解剤と標準試験(B-1)によるアルミニウムエッ

チング量が7 nm以下である抑制剤とを含有し、含フッ素化合物を実質的に含有しないものである半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、

〔2〕 溶解剤が酸である前記〔1〕記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、

〔3〕 抑制剤が無機酸塩及び／又は有機酸塩である前記〔1〕又は〔2〕記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、

〔4〕 抑制剤が、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、塩酸塩、及び硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩である前記〔1〕～〔3〕記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、

〔5〕 溶解剤と抑制剤の重量比（溶解剤／抑制剤）が、2／1～1／30である前記〔1〕～〔4〕いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、

〔6〕 水を50重量%以上含み、かつpHが1～10である前記〔1〕～〔5〕いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、

〔7〕 金属配線が180 nm以下の配線幅を有するアルミニウム配線を含む前記〔1〕～〔6〕いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、

〔8〕 配線幅180 nm以下の金属配線を含む半導体基板又は半導体素子を剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する方法であって、前記剥離剤組成物が、標準試験（A－1）によるアルミナ溶解量が10 ppm以上の溶解剤と標準試験（B－1）によるアルミニウムエッチング量が7 nm以下である抑制剤とを含有する半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、

〔9〕 金属配線が、アルミニウム、銅、タングステン、チタンからなる群から選ばれる1以上の金属を含む金属配線である前記〔1〕～〔8〕いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、

〔10〕 前記〔1〕～〔9〕いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離

洗浄する方法を含む工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法、

〔11〕 酸と、無機酸塩及び／又は有機酸塩とを含有する剥離剤組成物であって、以下の(i)～(v)：

(i) 酸が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸で、無機酸塩及び／又は有機酸塩がカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、塩酸塩、及び硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩、

(ii) 酸が硫酸で、無機酸塩が硫酸塩及び／又は硝酸塩、

(iii) 酸がシュウ酸で、無機酸塩がホスホン酸塩、

(iv) 酸が硫酸及びシュウ酸で、無機酸塩が硫酸塩、

(v) 酸が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸及びシュウ酸で、無機酸塩が硫酸塩

のいずれかの成分を含む剥離剤組成物、

〔12〕 a) 水とb) 水への溶解度(25℃)が10 g以上／水100 gの化合物とを含有してなる剥離剤組成物であって、a)の含有量が50～99.8重量％で、b)の含有量がa)を除いた部分の90重量％以上であり、さらに標準試験(A-2)での酸化アルミニウム溶解量が10 ppm以上かつ標準試験(B-2)でのアルミニウムエッチング量が7 nm以下である剥離剤組成物、

〔13〕 b)の化合物として、酸と、無機酸塩及び／又は有機酸塩とを含有する前記〔12〕記載の剥離剤組成物、

〔14〕 酸を0.01～5重量％、無機酸塩及び／又は有機酸塩を0.2～40重量％含有する前記〔13〕記載の剥離剤組成物、

〔15〕 pHが1～10である前記〔12〕～〔14〕いずれか記載の剥離剤組成物、

〔16〕 前記〔12〕～〔15〕いずれか記載の剥離剤組成物を用いた半導体の洗浄方法、

〔17〕 半導体の配線幅が180 nm以下のアルミニウム配線を有するものであ

る前記〔16〕記載の半導体の洗浄方法、

〔18〕 前記〔16〕又は〔17〕記載の洗浄方法を用いた洗浄工程を有する半導体の製造方法、

〔19〕 酸化アルミニウム溶解剤とアルミニウム腐食抑制剤を含有する水系剥離剤組成物であって、1)水の含有量が50重量%以上、2)標準試験(A-2)での酸化アルミニウム溶解量が10ppm以上、3)標準試験(B-2)でのアルミニウムのエッチング量が7nm以下、かつ4)標準試験(A-2)前後でのpH変化が0.5以下である剥離剤組成物、

〔20〕 酸化アルミニウム溶解剤が酸であり、アルミニウム腐食抑制剤が無機酸塩及び／又は有機酸塩である前記〔19〕記載の剥離剤組成物、

〔21〕 剥離剤組成物のpHが1～10である前記〔19〕又は〔20〕記載の剥離剤組成物、

〔22〕 前記〔19〕～〔21〕いずれか記載の剥離剤組成物を用いて60℃以下で洗浄する工程を有する半導体の連続洗浄方法、

〔23〕 配線幅が180nm以下のアルミニウム配線を有する半導体基板又は半導体素子を用いる前記〔22〕記載の半導体の連続洗浄方法、

〔24〕 前記〔22〕又は〔23〕記載の連続洗浄方法を用いた洗浄工程を有する半導体の製造方法
に関する。

これらの本発明の目的及び他の目的は、以下の記載から明らかにされるであろう。

発明の詳細な説明

本発明の第1の態様は、アッシング後に発生するアルミニウム配線のデポや、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポを効果的に除去でき、アルミニウム配線材料や、ホール底のチタン、窒化チタン等に対して腐食を大幅に抑制でき

る、金属配線を有する半導体基板又は半導体素子の剝離洗浄方法、該剝離洗浄方法を用いる半導体基板又は半導体素子の製造方法、及びデポの除去性に優れ且つ配線の腐食を大幅に抑制することができる剝離剤組成物に関する。特に、配線幅の狭い180 nm以下のアルミニウム配線を有する半導体素子の洗浄に適した半導体基板又は半導体素子の剝離洗浄方法、該剝離洗浄方法を用いる半導体基板又は半導体素子の製造方法、及びデポの除去性に優れ且つ配線の腐食を大幅に抑制することができる剝離剤組成物に関する。

また、本発明の第2の態様は、アルミニウム配線材料や、ホール底のチタン、窒化チタン等を腐食することなく、アッシング後に発生するアルミニウム配線のデポや、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポを剝離洗浄する際に、半導体への汚染を防止することができる水系剝離剤組成物及びその洗浄方法、並びにその剝離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法に関する。

特に、汚染物の影響を受けやすい配線幅の狭い180 nm以下のアルミニウム配線を有する半導体基板又は半導体素子の汚染を防止して洗浄する方法、及びその汚染防止洗浄工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法に関する。

また、本発明の第3の態様は、アルミニウム配線材料や、ホール底のチタン、窒化チタン等を腐食することなく、アッシング後に発生するアルミニウム配線のデポや、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポを剝離剤組成物を用いて剝離洗浄する際に、初期性能が変化することなく長期間連続して使用することができる剝離剤組成物、及びそれを用いた半導体基板又は半導体素子などの半導体の連続洗浄方法、並びにその連続洗浄方法を用いた洗浄工程を有する半導体の製造方法に関する。

特に、洗浄性が要求される配線幅の狭い180 nm以下のアルミニウム配線を有する半導体に効果的に働く剝離剤組成物、それに関連した連続洗浄方法、及び半導体の製造方法に関する。

なお、これらの態様1～3で示される本発明は、いずれもシリコンウェハ基板のポリッシング等で発生したパーティクル除去や、配線間を繋ぐための埋め込み金属研磨（CMP研磨）後のパーティクル及び金属不純物除去用洗浄剤とは異なるものである。

（態様1）

第1の態様の発明は、金属配線を含む半導体基板又は半導体素子を剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する方法であって、前記剥離剤組成物が、標準試験（A-1）によるアルミナ溶解量が10ppm以上の溶解剤と標準試験（B-1）によるアルミニウムエッチング量が7nm以下である抑制剤とを含有し、含フッ素化合物を実質的に含有しないものである半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法である。

1. 剥離剤組成物

本発明者らは、アルミニウム配線の腐食を抑えながらアルミニウム配線のアッシング後のデポ除去性を高めるためには、アルミナの溶解量がある特定の値よりも大きい溶解剤とアルミニウムエッチング量がある特定の値よりも小さい抑制剤とを含有する剥離剤組成物を用いることが極めて有効であることを見出した。すなわち、本態様1においては、用いられる剥離剤組成物が、標準試験（A-1）によるアルミナ溶解量が10ppm以上の溶解剤と、標準試験（B-1）によるアルミニウムエッチング量が7nm以下である抑制剤とを含有する点に特徴があり、かかる剥離剤組成物を用いることにより半導体素子の形成時に発生するデポに対し優れた剥離性が得られ、且つ配線金属等の材料に対する腐食を防止することができるという効果が発現される。

また、該剥離剤組成物は、含フッ素化合物を実質的に含有しない点にも一つの特徴があり、かかる特徴を有することで、配線の防食性や廃液処理の問題を発生しないという利点がある。

特に、水溶液（0.2%）にし、標準試験（B-1）と同様にアルミニウムエッチング試験を行った時、アルミニウムエッチング量が50nmを超える含フッ素化合物、例えば、フッ化水素、フッ化アンモニウム、フッ酸のアミン塩等を有効成分として含有する水系の剥離剤組成物においては、水の含有率が増加するにつれて金属の腐食がより顕著に発生するようになるという傾向がある。したがって、本態様1において、含フッ素化合物を実質的に含有しないとは、具体的には、本態様1において使用される剥離剤組成物中の含フッ素化合物の含有量が0.1重量%以下であることをいい、好ましくは0.05重量%以下、より好ましくは0.01重量%以下、更に好ましくは0.001重量%以下であり、特に好ましくは含まないことである。

なお、配線幅180nm以下の金属配線を含む半導体基板又は半導体素子を剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する場合の剥離剤組成物としては、後述の標準試験（A-1）によるアルミナ溶解量が10ppm以上の溶解剤と標準試験（B-1）によるアルミニウムエッチング量が7nm以下である抑制剤とを含有するものでも十分な効果を有する。したがって、本願発明は、配線幅180nm以下の金属配線を含む半導体基板又は半導体素子を剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する方法であって、前記剥離剤組成物が、標準試験（A-1）によるアルミナ溶解量が10ppm以上の溶解剤と標準試験（B-1）によるアルミニウムエッチング量が7nm以下である抑制剤とを含有する半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法にも関する。

以下に、標準試験（A-1）及び標準試験（B-1）の手順を示す。

<標準試験（A-1）>

- 1) 100ml容のポリエチレン容器に、溶解剤の0.2重量%水溶液20gを入れ、40℃の恒温槽中で恒温化する。
- 2) 次に、アルミナ粉末（フジミコーポレーション製：商品名「WA-10000」；平

均粒径0.5 μm) 0.1 gを添加し、30分間十分攪拌する。

3) 上澄み10 gを遠心チューブに分取し、遠心分離装置(日立製作所製:商品名「himac CP56G」)を用い、20000 r/min、15分間の条件で分離を行い、その結果生じた上澄み液をICP 発光分析装置(堀場製作所(株)製、商品名「JY238」)を用いてアルミニウムの発光強度を測定する。

4) アルミナの溶解量は、既知の濃度のアルミニウム水溶液により作成した検量線から求める。

なお、測定をより良好に行う観点から、3)においてアルミニウムの発光強度を測定する際には、上澄み液を超純水を用いて10倍に希釈して測定を行い、検量線範囲(0~2 ppm)を超えた場合は、再度10倍希釈し測定する。また、4)においてはアルミニウム水溶液(1000 ppm)をそれぞれ超純水にて10000倍希釈(0.1 ppm)、500倍希釈(2.0 ppm)したものを原子吸光分析して検量線(3点検量)を作成する。

<標準試験(B-1)>

1) シリコン上にCVD 法によりアルミニウム蒸着層(厚さ約500 nm)を形成させた基板から、3 cm角に切り出し、試験片を作製する。

2) 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸(ソルシアジャパン製:「ディクエスト2010R」)濃度が0.2 重量%で抑制剤濃度が4.0 重量%である試験水溶液を調製する。

3) 試験片を、0.1 重量% HF 水溶液に室温下30秒間浸漬し、水リンス、窒素ブローで乾燥することにより前洗浄を行う。その試験片について蛍光X線測定装置(理学電機工業製:「ZSX100e」)を用いアルミニウムの強度測定を行う(試験水溶液浸漬前の膜厚測定)。

4) その後、恒温化された40°Cの試験水溶液20 gに試験片を30分間浸漬し、イオン交換水でリンスし、窒素ブローにより乾燥した後、浸漬前に測定した場所と

同一場所を蛍光X線測定装置を用いアルミニウムの強度測定を行う（試験水溶液浸漬後の膜厚測定）。

5) あらかじめ既知の膜厚のアルミニウム蒸着膜について蛍光X線測定装置を用いて作成した検量線から試験水溶液浸漬前後での膜厚を算出する。

本態様1に使用される剥離剤組成物が含有する溶解剤は、前記標準試験（A-1）によるアルミナの溶解量が10 ppm以上のものであり、アッシング後のデポ剥離性を上げる観点から、好ましくは12 ppm以上、更に好ましくは15 ppm以上であることが望ましい。

前記溶解剤としては、上記の規定を達成できるものであれば、特に限定されるものではないが、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、酸を使用することが望ましい。これらの中でも、特に、ホスホン酸、硫酸、硝酸、リン酸、塩酸等の無機酸、並びに有機ホスホン酸、有機硫酸、カルボン酸、有機スルホン酸等の有機酸からなる群より選ばれる1種以上の酸を使用することが望ましい。具体的には、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、スルホコハク酸、シュウ酸、及び1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸が好ましく、特に、硫酸、シュウ酸、及び1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸が好ましい。

溶解剤の含有量は、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、0.01～5重量%が好ましく、0.01～3重量%がより好ましく、0.01～2重量%が更に好ましく、0.05～2重量%が特に好ましい。

また、本態様1に使用される剥離剤組成物が含有する抑制剤は、標準試験（B-1）によるアルミニウムエッチング量が7 nm以下であり、アルミニウム配線の腐食性を防ぐ観点から、好ましくは5 nm以下、更に好ましくは3 nm以下であることが望ましい。本発明における抑制剤としては、上記の規定を達成できるものであれば、特に限定されるものではないが、無機酸塩及び／又は有機酸塩を

使用することが望ましい。これらの中でも特に、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、塩酸塩、硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩であることが望ましい。具体的には、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、スルホコハク酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、メタンスルホン酸アンモニウム、ホスホン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、四硼酸アンモニウム等が挙げられる。陽イオンに注目するとアンモニウム塩以外にもアミン塩でも第四級アンモニウム塩でもよい。アミンとしては塩基性を示すものであれば特に限定されるものではなく、ヒドロキシルアミンやジエチルヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン類、エチルアミン、プロパンジアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン類、アニリン、ベンジルアミン等の芳香族アミン類等が挙げられる。第四級アンモニウム塩を形成する第四級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン等が挙げられる。

これらの組合せの中でも、硫酸アンモニウム、テトラメチルアンモニウム硫酸塩、硫酸メチルエタノールアミン塩、硫酸メチルジエタノールアミン塩、塩化アンモニウムが特に好ましく、硫酸アンモニウムが最も好ましい。

本態様1に用いられる剝離剤組成物における抑制剤の含有量は、アルミニウム配線等の金属材料に対する防食性、水への均一溶解性、及びデポ溶解性の観点から、0.2～40重量%が好ましく、0.5～30重量%がより好ましく、1～20重量%が更に好ましく、5～10重量%が特に好ましい。

本態様1における溶解剤と抑制剤の配合重量比（溶解剤／抑制剤）は、デポ剝離性と配線防食性との両立の観点から、2／1～1／30であることが好ましく、1／2～1／30がより好ましく、1／4～1／30が更に好ましく、1／6

～1／25が更に好ましい。

溶解剤と抑制剤との組み合わせは前記のものの中から適宜選択され、特に限定されないが、例えば、デポ剥離性と配線腐食性との両立の観点から、溶解剤が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸であり、抑制剤がカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、塩酸塩、及び硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩であることが好ましく、中でも、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸と硫酸塩との組み合わせが好ましい。

また、硫酸と硫酸塩及び／又は硝酸塩との組み合わせ、シュウ酸とホスホン酸塩との組み合わせ、硫酸とシュウ酸と硫酸塩との組み合わせ、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸とシュウ酸と硫酸塩との組み合わせ等も好適例として挙げられる。

また、他の好適例としては、溶解剤がホスホン酸、有機ホスホン酸、有機硫酸から選ばれる1種であり、抑制剤が、ホスホン酸塩、塩酸塩、硼酸塩から選ばれる1種の組み合わせが挙げられる。

また、別の好適例としては、溶解剤がメタンスルホン酸、スルホコハク酸から選ばれる1種であり、抑制剤がクエン酸アンモニウム、スルホコハク酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、メタンスルホン酸アンモニウム、ホスホン酸アンモニウム、塩化アンモニウムから選ばれる1種の組み合わせが挙げられる。

本態様1に用いられる剥離剤組成物においては、溶解剤や抑制剤等の均一溶解性が高いことによる薬液安定性や、作業性、廃液処理等の環境性の観点から、水を50重量%以上含有することが好ましく、60～99.7重量%がより好ましく、70～99.4重量%が更に好ましく、90～99.4重量%が特に好ましい。

前記剥離剤組成物のpHについては、1以上の場合には抑制剤が効きやすくなり配線腐食防止に特に優れ、10以下の場合にはデポ剥離性に優れ、中でも6以

下の場合には溶解剤によるアルミニウム配線デポ剥離性が特に優れ、また、7 以上の場合はホール形成時の層間膜由来のデポ剥離性に特に優れる。

したがって、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、pHは1～10が好ましい。また、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポ剥離性に優れるという観点から、pHは1～6がより好ましく、1～5が更に好ましく、1～4が更に好ましく、1～3が特に好ましい。

また、ホール形成時の層間膜由来のデポ剥離性と配線防食性との両立の観点、ならびにTEOSなどの成膜成分由来のデポ及びレジスト由来のデポ剥離性に優れるという観点から、pHは6～10が好ましく、7～9.5が更に好ましく、7.5～9.0が特に好ましい。

また、前記剥離剤組成物として、水を50重量%以上含有する場合は、デポ剥離性と配線防食性の観点から、pHが1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。

更に、上記のデポ剥離性、配線防食性の機能を大きく低減させない範囲で、必要に応じてその他の添加剤を含有しても良い。例えば、浸透性等を付与するために、水溶性溶剤を含有することも可能であり、その含有量は30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましく、10重量%以下が更に好ましい。その他、防食剤、界面活性剤、防腐剤等を添加することができる。

本態様1に用いられる剥離剤組成物は、半導体素子や半導体基板の製造工程のいずれの工程で使用しても良い。具体的には、半導体素子製造工程、例えば、レジスト現像後、ドライエッチング後、ウェットエッチング後、アッシング後等の工程で使用することができる。特に、アルミニウム配線におけるデポの剥離性、アルミニウム配線の防食性に優れている。特にデポの剥離性の観点から、ドライアッシング後の剥離工程に用いることが好ましく、特にアルミニウム配線を有する半導体基板や半導体素子におけるデポの剥離性、アルミニウム配線の防食性に優れている。

前記剥離剤組成物中の各成分の濃度は、使用時における好ましい濃度であるが、該剥離剤組成物の高濃度品を製造して使用前に希釈することもできる。高濃度品としては、硫酸塩 20～40 重量%と 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸 1～5 重量%、水 60～80 重量%が好ましい。

また、2 液形態で準備したものを使用時に混合して 1 液化してから使用してもかまわない。

本態様 1 に用いられる剥離剤組成物は、媒体に前記溶解剤、抑制剤等を公知の方法で混合して製造することができる。

本態様 1 に用いられる剥離剤組成物は、優れたデポ剥離性と配線防食性を兼ね備えているため、従来の剥離剤では適用できなかった配線幅が 180 nm 以下という微細な半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄にも使用できる。配線幅が 500 nm あるいはそれ以上の半導体基板においては、配線幅が広いために、デポを除去した際の配線金属の腐食が小さくなくてもそれにより電気抵抗は上昇しにくく問題になりにくい。しかし、高集積化、高速化に伴い、配線幅が 180 nm 以下の狭い配線になると、腐食量が大きいと電気抵抗の増加が顕著になり通電不良が発生する恐れが出てくる。かかる状況に対して本態様 1 に用いられる剥離剤組成物は、デポ剥離性が高く、かつ抑制剤の効果により配線金属の腐食量が極めて小さいため、配線幅の狭い半導体基板に特に有利に適用できる。

2. 半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法

本態様 1 の半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法は、前記剥離剤組成物を用いて、金属配線を含む半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄することを特徴とする。かかる剥離洗浄手段としては、特に限定されるものではなく、浸漬剥離洗浄、揺動剥離洗浄、枚葉剥離洗浄、スピナーのような回転を利用した剥離洗浄、パドル洗浄、気中又は液中スプレーによる剥離洗浄、超音波を用いた剥離洗浄等が挙げられるが、中でも、浸漬剥離洗浄と揺動剥離洗浄に好適である。

洗浄温度は、デポの溶解性、デポ剥離性、金属配線材料の防食性、安全性、及び操業性の観点から20～70℃が好ましく、20～60℃の範囲がより好ましく、20～50℃が更に好ましい。なお、前記剥離洗浄手段における、他の洗浄条件については、特に限定はない。

前記剥離剤組成物で洗浄した後のすすぎ工程においては、水すすぎが可能である。従来のフッ化アンモニウム系剥離剤やヒドロキシルアミン等のアミン系剥離剤は、溶剤系の剥離剤であるために水ではすすぎにくく、また、水との混合で配線等の腐食が起こる恐れがあるため、一般的にイソプロパノール等の溶剤ですすぐ方法が用いられていた。しかし、本態様1に用いられる剥離剤組成物は水系である点と、抑制剤の含有により配線の腐食が抑えられる点から、水過剰になっても配線の腐食に対する耐性は高い。これにより、水すすぎが可能となり、環境負荷が極めて小さく経済的な剥離洗浄方法が得られる。

3. 半導体基板又は半導体素子の製造方法

本態様1の半導体基板又は半導体素子の製造方法は、前記剥離剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有することを特徴とする。該製造方法に用いられる半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法は、前記方法と同じであることが好ましい。前記剥離剤組成物及び前記半導体基板又は半導体素子の洗浄方法を用いて得られる半導体基板又は半導体素子は、デポの残留がなく、金属配線材料の腐食が極めて少ないものであり、従来の剥離剤では適用できなかった配線幅が180 nm以下という微細な半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄にも使用できるため、より小型で高性能なLCD、メモリ、CPU等の電子部品の製造に好適に使用できる。

なお、本態様1の発明は、アルミニウム、銅、タングステン、チタン等の金属を含む配線を有する半導体基板及び半導体素子の製造に適しており、アルミニウム及びチタン由来のデポに対する剥離性に優れるため、中でもアルミニウム及び

／又はチタンを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子の製造に好適である。

なお、これらの金属配線の配線幅は、180 nm以下が好ましく、130 nm以下、さらには90 nm以下の配線幅の金属配線においても有効に洗浄することができる。

(態様2)

また、本発明者らは、半導体基板又は半導体素子（以下、単に半導体と略す）の汚染経路を探索したところ、剥離洗浄時に開放系で長時間の使用や循環使用を行うと剥離剤組成物中の水が揮発し、溶解していた固形分が洗浄槽の側壁やフィルター等に析出して、さらにクリーンルーム上のエアブロー等でそれが雰囲気中に拡散し被洗浄物である半導体基板等を汚染することを突き止めた。そこで、剥離洗浄工程で用いられる剥離剤組成物中の成分の水への溶解度に注目し、本態様2の発明に至った。

即ち、本態様2の半導体の剥離剤組成物は、a) 水とb) 水への溶解度(25℃)が10 g以上/水100 gの化合物とを含有してなる剥離剤組成物であって、a)の含有量が50～99.8重量%で、b)の含有量がa)を除いた部分の90重量%以上であり、さらに標準試験(A-2)での酸化アルミニウム溶解量が10 ppm以上かつ標準試験(B-2)でのアルミニウムエッチング量が7 nm以下のものである。このような剥離剤組成物を用いることにより、洗浄工程中に媒体である水が揮発した場合等にかかる剥離剤組成物からの析出物の発生が抑えられ、半導体への汚染を防止することができ、さらには高性能のLCD、メモリ、CPU等の電子部品を製造することができるという効果が発現される。

中でも、配線幅の小さいアルミニウム配線を有する半導体基板、又は半導体素子に対しては、少量の汚染であっても性能に大きく影響を及ぼすために、極めて有効的である。

また、これら析出物の発生は、配管等のフィルターの目詰まりを引き起こし、作業性等へも影響を及ぼすことが問題となっており、これを防止する効果もある。

本態様2の剥離剤組成物は、a)水を50～99.8重量%含有する。水の含有量は、析出物の発生により効果的な抑制及び薬液安定性、作業性、廃液処理等の環境性の観点、並びに剥離性の観点から、前記剥離剤組成物中、60～98重量%がより好ましく、70～96重量%が更に好ましい。

本態様2の剥離剤組成物における、b)水への溶解度(25℃)が10g以上/水100gの化合物の含有量は、a)を除いた部分の90重量%以上である。水揮発時の析出物の発生をより効果的に抑えるためには、該含有量は、a)を除いた部分中、好ましくは93重量%以上、更に好ましくは95重量%以上である。

更に、本発明者らは、アルミニウム配線の腐食を抑えながらアルミニウム配線のアッシング後のデポ剥離性を高めるためには、アルミナの溶解力が一定レベル以上であり、かつアルミニウムエッチング量が一定レベル以下である剥離剤組成物が極めて有効であることを見出した。すなわち、本態様2の剥離剤組成物は、標準試験(A-2)によるアルミナ溶解量が10ppm以上であり、かつ標準試験(B-2)によるアルミニウムエッチング量が7nm以下である点にも一つの特徴があり、かかる剥離剤組成物を用いることにより半導体素子の形成時に発生するデポに対し優れた剥離性が得られ、且つ配線金属等の材料に対する腐食を防止することができるという効果が発現される。

以下に、標準試験(A-2)及び標準試験(B-2)の手順を示す。

<標準試験(A-2)>

- 1) 100ml容のポリエチレン容器に、剥離剤組成物20gを入れ、40℃の恒温槽中で恒温化する。
- 2) 次に、アルミナ粉末(フジミコーポレーション製:商品名「WA-10000」;平均粒径0.5 μm) 0.1gを添加し、30分間十分攪拌する。

3) 上澄み10 gを遠心チューブに分取し、遠心分離装置（日立製作所製：商品名「himac CP56G」）を用い、20000 r/min、15分間の条件で分離を行い、その結果生じた上澄み液をICP 発光分析装置（堀場製作所（株）製、商品名「JY238」）を用いてアルミニウムの発光強度を測定する。

4) アルミナの溶解量は、既知の濃度のアルミニウム水溶液により作成した検量線から求める。

なお、測定をより良好に行う観点から、3) においてアルミニウムの発光強度を測定する際には、上澄み液を超純水を用いて10倍に希釈して測定を行い、検量線範囲（0～2 ppm）を超えた場合は、再度10倍希釈し測定する。また、4) においてはアルミニウム水溶液（1000 ppm）をそれぞれ超純水にて10000倍希釈（0.1 ppm）、500倍希釈（2.0 ppm）したものを原子吸光分析して検量線（3点検量）を作成する。

<標準試験（B-2）>

1) シリコン上にCVD 法によりアルミニウム蒸着層（厚さ約500 nm）を形成させた基板（厚さ1 mm）から、3 cm角に切り出し、試験片を作製する。

2) 試験片を、0.1 重量% HF 水溶液に室温下30秒間浸漬し、水リンス、窒素ブローで乾燥することにより前洗浄を行う。その試験片について蛍光X線測定装置（理学電機工業製：「ZSX100e」）を用いアルミニウムの強度測定を行う（試験水溶液浸漬前の膜厚測定）。

3) 100 ml 容のポリエチレン容器に、剥離剤組成物20 gを入れ、40℃の恒温槽中で恒温化する。

4) その後、恒温化された40℃の剥離剤組成物20 gに試験片1個を30分間浸漬し、イオン交換水でリンスし、窒素ブローにより乾燥した後、浸漬前に測定した場所と同一場所を蛍光X線測定装置を用いアルミニウムの強度測定を行う（試験水溶液浸漬後の膜厚測定）。

5) あらかじめ既知の膜厚のアルミニウム蒸着膜について蛍光X線測定装置を用いて作成した検量線から試験水溶液浸漬前後での膜厚を算出する。

本態様2の剥離剤組成物は、前記標準試験(A-2)によるアルミナの溶解量が10ppm以上のものであり、アッシング後のデポ剥離性を高める観点から、好ましくは12ppm以上、更に好ましくは15ppm以上である。また、標準試験(B-2)によるアルミニウムエッチング量は7nm以下であり、アルミニウム配線の腐食性をより効果的に防ぐ観点から、好ましくは5nm以下、更に好ましくは3nm以下である。

前記剥離剤組成物は、b)水への溶解度(25℃)が10g以上/水100gの化合物として、酸と、無機酸塩及び/又は有機酸塩とを含有することが望ましい。ここで、酸は、アルミニウム配線のデポを除去するための溶解剤(酸化アルミニウム溶解剤)として働き、無機酸塩及び/又は有機酸塩は、アルミニウム配線の腐食を防止するためのエッチング抑制剤(アルミニウム腐食抑制剤)として働くことにより、アルミニウム配線デポやビアホール底のチタン由来のデポを効果的に剥離洗浄でき、かつアルミニウム配線等の材料への腐食を抑えられる。そして、これら酸、無機酸塩及び有機酸塩の水へ溶解度が上記の値よりも高い場合に、該剥離剤組成物が高温にさらされた際や、循環して長時間連続使用した際にも、析出物の発生がなく、半導体基板や半導体素子を汚染することなく洗浄できる。

本態様2における酸としては、上記の規定を達成できるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、ホスホン酸、硫酸、硝酸、リン酸、塩酸等の無機酸、及び有機ホスホン酸、有機硫酸、カルボン酸、有機スルホン酸等の有機酸が挙げられる。中でも、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、硫酸(溶解度50g以上/水100g)、塩酸(溶解度50g以上/水100g)、硝酸(溶解度50g以上/水100g)、メタンスルホン酸(溶解度50g以上/水100g)、スルホコハク酸(溶解度50g以上/水100g)、シュウ酸(溶解度11.6g/水100g)

)、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸(溶解度50 g以上/水100 g)が好ましく、特に、硫酸、シュウ酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸が好ましい。なお、「溶解度 g/水100 g」とは水100 g中への溶解量(25℃)を示す。

酸の水100 gへの溶解度(25℃)は、より効果的に析出物の発生を抑え、汚染を防止する観点から、10 g以上であることが必要であり、好ましくは15 g以上、更に好ましくは20 g以上である。

また、酸の含有量は、析出物の発生を抑え、かつデポ剥離性と配線防食性を両立させる観点から、剥離剤組成物中0.01~5重量%が好ましく、0.03~3重量%がより好ましく、0.05~2重量%が更に好ましい。

また、本態様2において用いられる無機酸塩及び/又は有機酸塩としては、上記の規定を達成できるものであれば、特に限定されるものではない。これらの中でも特に、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、塩酸塩、硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩であることが望ましい。具体的には、酢酸アンモニウム(溶解度50 g以上/水100 g)、クエン酸アンモニウム(溶解度50 g以上/水100 g)、スルホコハク酸アンモニウム(溶解度50 g以上/水100 g)、硫酸アンモニウム(溶解度43.3 g/水100 g)、メタンスルホン酸アンモニウム(溶解度50 g以上/水100 g)、ホスホン酸アンモニウム(溶解度50 g以上/水100 g)、硝酸アンモニウム(溶解度50 g以上/水100 g)、塩化アンモニウム(溶解度28.2 g/水100 g)、等が挙げられる。陽イオンに注目するとアンモニウム塩以外にもアミン塩でも第四級アンモニウム塩でもよい。アミンとしては塩基性を示すものであれば特に限定されるものではなく、ヒドロキシルアミンやジエチルヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン類、エチルアミン、プロパンジアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン類、アニリン、ベンジルアミン等の芳香族アミン類

等が挙げられる。第四級アンモニウム塩を形成する第四級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン等が挙げられる。

これらの組合せの中でも特に、硫酸アンモニウム、硫酸メチルジエタノールアミン塩、塩化アンモニウムが好ましく、硫酸アンモニウムが最も好ましい。

また、酸と塩の組み合わせは前記のものの中から適宜選択され、特に限定されないが、デポ剥離性、配線防食性、及び被洗浄物の汚染防止という3つの特性に特に優れる点で、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸と硫酸塩との組み合わせ、硫酸と硝酸塩との組み合わせ、シュウ酸と硫酸塩との組み合わせ等が好適例として挙げられる。

また、前記態様1での酸と塩の好適例の組み合わせは、本態様2においても好適例として使用され得る。

無機酸塩及び／又は有機酸塩の水100 gへの溶解度(25℃)は、析出物の発生を抑え、汚染を防止する観点から、10 g以上であることが必要であり、好ましくは20 g以上、更に好ましくは30 g以上である。

また、無機酸塩及び／又は有機酸塩の含有量は、析出物の発生を抑え、かつアルミニウム配線等の金属材料に対する防食性、水への均一溶解性、及びデポ溶解性の観点から、剥離剤組成物中0.2～40重量%が好ましく、0.5～30重量%がより好ましく、1～20重量%が更に好ましい。

本態様2の剥離剤組成物中における酸と、無機酸塩及び／又は有機酸塩(以下、単に塩ともいう)との配合重量比(酸/塩)は、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、2/1～1/30であることが好ましく、1/2～1/30がより好ましく、1/4～1/30が更に好ましく、1/6～1/25が更に好ましい。

また、本態様2の剥離剤組成物のpHは、1以上の場合には塩が効きやすくなり配線腐食防止に特に優れ、10以下の場合には、デポ剥離性に優れ、中でも、

5 以下の場合には酸によるアルミニウム配線デポ剥離性が特に優れ、また、7 以上の場合はホール形成時の層間膜由来のデポ剥離性に特に優れる。

したがって、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、pH は 1 ～ 10 が好ましい。また、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポ剥離性に優れるという観点から、pH は 1 ～ 6 がより好ましく、1 ～ 5 が更に好ましく、1 ～ 4 が更に好ましく、1 ～ 3 が更に好ましい。

また、ホール形成時の層間膜由来のデポ剥離性と配線防食性との両立の観点、ならびに TEOS などの成膜成分由来のデポ及びレジスト由来のデポ剥離性に優れるという観点から、pH は 6 ～ 10 が好ましく、7 ～ 9.5 が更に好ましく、7.5 ～ 9.0 が特に好ましい。

また、本態様 2 の剥離剤組成物は、b) の化合物として、前記の酸や塩の他に、浸透性等を付与するために、水溶性溶剤を含有することも可能であるが、該溶剤量が多くなればなるほど、含有物の酸や塩の溶解量は減ることになり、析出物が析出しやすくなる。したがって、水溶性溶剤の含有量は、本態様 2 の剥離剤組成物中、30 重量%以下が好ましく、20 重量%以下がより好ましく、10 重量%以下が更に好ましい。

また、水揮発時等に析出物を発生せず、かつデポ剥離性、配線防食性の機能を大きく低減させない範囲で、必要に応じてその他の添加剤を更に含有してもよい。例えば、含フッ素化合物は配線の防食性や廃液処理の問題からできるだけ含まない方が良いが、上記の機能を阻害しない範囲で添加することは可能であり、その含有量は剥離剤組成物中で 0.1 重量%以下が好ましく、より好ましくは 0.05 重量%以下、より好ましくは 0.01 重量%以下、更に好ましくは 0.001 重量%以下であり、特に好ましくは含まないことである。その他、防食剤、界面活性剤、防腐剤等を目的に応じて添加することができる。

本態様 2 の剥離剤組成物は、半導体素子や半導体基板の製造工程のいずれの工程で使用しても良い。具体的には、半導体素子製造工程、例えば、レジスト現像

後、ドライエッチング後、ウェットエッチング後、アッシング後等の工程で使用する。特に、アルミニウム配線におけるデポの剥離性、アルミニウム配線の防食性に優れている。特にデポの剥離性の観点から、ドライアッシング後の剥離工程に用いることが好ましく、特にアルミニウム配線を有する半導体基板や半導体素子におけるデポの剥離性、アルミニウム配線の防食性に優れている。

前記剥離剤組成物中の各成分の濃度は、使用時における好ましい濃度であるが、該剥離剤組成物の高濃度品を製造して使用前に希釈することもできる。高濃度品としては、酸は0.01～5重量%、無機酸塩及び／又は有機酸塩は0.2～40重量%が好ましい。また、2液に分けて調製したものを使用時に混合して1液にして使用してもかまわない。

本態様2の剥離剤組成物は、a)水、b)水への溶解度(25℃)が10g以上／水100gの化合物、必要に応じてその他の添加剤を公知の方法で混合して製造することができる。

本態様2の半導体(具体的には、半導体基板又は半導体素子)の洗浄方法は、前記剥離剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄することを特徴とする。かかる剥離洗浄手段としては、浸漬剥離洗浄と揺動剥離洗浄、枚葉剥離洗浄、スピナーのような回転を利用した剥離洗浄、パドル洗浄、気中又は液中スプレーによる剥離洗浄、超音波を用いた剥離洗浄等が挙げられるが、中でも、浸漬剥離洗浄と揺動剥離洗浄に好適である。

洗浄温度は、析出物の発生を抑制し、かつデポの溶解性、デポ剥離性、金属配線材料の防食性、安全性、操業性等の観点から20～60℃の範囲が好ましく、更に好ましくは20℃～40℃である。

本態様2の剥離剤組成物で洗浄した後のすすぎ工程においては、水すすぎが可能である。従来のフッ化アンモニウム系剥離剤やヒドロキシルアミン等のアミン系剥離剤は、溶剤系の剥離剤であるために水ではすすぎにくく、また、水との混

合で配線等の腐食が起こる恐れがあるため、一般的にイソプロパノール等の溶剤ですすぐ方法が用いられていた。しかし、本態様 2 の剥離剤組成物は水系である点と、前記塩の含有により配線の腐食が抑えられる点から、水過剰になっても配線の腐食に対する耐性は高い。これにより、水すすぎが可能となり、環境負荷が極めて小さく経済的な半導体の洗浄方法が得られる。

本態様 2 の半導体の製造方法は、前記洗浄方法を用いる洗浄工程を有する方法であり、具体的には、剥離剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有することを特徴とする。なお、剥離洗浄する具体的な操作としては、前記のものと同様であれば特に限定はない。前記剥離剤組成物や、前記半導体基板又は半導体素子の洗浄方法を用いて得られる半導体基板又は半導体素子は、デポの残留がなく金属配線材料の腐食が極めて少ないものであり、従来の剥離剤では配線腐食のために適用できなかった配線幅が 180 nm 以下という微細な半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄にも使用できるため、より小型で高性能な LCD、メモリ、CPU 等の電子部品の製造に好適に使用できる。

なお、本態様 2 の発明は、アルミニウム、銅、タングステン、チタン等の金属を含む配線を有する半導体基板及び半導体素子に適しており、アルミニウム及びチタン由来のデポに対する剥離性に優れるため、中でもアルミニウム及び／又はチタンを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子に好適である。

(態様 3)

また、本発明者らは、半導体基板や半導体素子などの半導体を洗浄する際、剥離洗浄液の pH 変化を小さく抑えることで、デポの除去性が高くかつ配線の防食性も高い状態が維持でき、連続洗浄が可能になることを見出し、態様 3 の発明を完成した。中でも、配線幅の小さいアルミニウム配線を有する半導体基板又は半導体素子に対しては、少量の配線腐食であっても性能に大きく影響を及ぼすため

に、安定な洗浄性能は重要である。

即ち、本態様 3 の剥離剤組成物は、酸化アルミニウム溶解剤とアルミニウム腐食抑制剤を含有する水系剥離剤組成物であって、1) 水の含有量が50重量%以上、2) 標準試験 (A-2) での酸化アルミニウム溶解量が10 ppm以上、3) 標準試験 (B-2) でのアルミニウムのエッチング量が7 nm以下、かつ4) 標準試験 (A) 前後でのpH変化が0.5 以下である剥離剤組成物であり、該剥離剤組成物を用いて半導体を洗浄することにより、半導体素子の形成時に発生するデポに対し優れた剥離性と配線金属等の材料に対する優れた防食性が長期に渡り得られるという効果が奏される。

なお、標準試験 (A-2) 及び標準試験 (B-2) は、前記と同様のものである。

本態様 3 の剥離剤組成物は、前記標準試験 (A-2) による酸化アルミニウムの溶解量が10 ppm以上のものであり、アッシング後のデポ剥離性を上げる観点から、好ましくは12 ppm以上、更に好ましくは15 ppm以上であることが望ましい。また、標準試験 (B-2) によるアルミニウムエッチング量は7 nm以下であり、アルミニウム配線の腐食性を防ぐ観点から、好ましくは5 nm以下、更に好ましくは3 nm以下であることが望ましい。

更に、本態様 3 の剥離剤組成物は、洗浄性を長期間維持する (即ち、連続洗浄性を有する) には、洗浄中のpH変化を小さく抑えることが必要であることを見出した。その指標としては標準試験 (A-2) 前後でのpH変化を使え、その変化が0.5 以下であることが重要である。標準試験 (A-2) 前後でのpH変化の測定方法は、あらかじめ25℃での剥離剤組成物のpHを測定しておき、標準試験 (A-2) を行った後に再び剥離剤組成物を25℃の状態にしてpH測定を行い、その前後の差をpH変化として計算する。このpH変化が0.5 以下のとき、剥離剤のデポ剥離性やアルミニウム配線に対する腐食性能の変化が小さく抑えられるため、連続洗浄が可能となる。このpH変化は、長期間の連続洗浄性を高

める観点から、好ましくは0.4以下であり、更に好ましくは0.3以下である。

。

本態様3の剥離剤組成物は、酸化アルミニウム溶解剤及びアルミニウム腐食抑制剤を含有する。

酸化アルミニウム溶解剤とは、酸化アルミニウムを溶解する剤をいい、その溶解性に優れる観点から酸が好ましい。例えば、ホスホン酸、硫酸、硝酸、リン酸、塩酸等の無機酸、並びに有機ホスホン酸、有機硫酸、カルボン酸、有機スルホン酸等の有機酸が挙げられる。中でも、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、スルホコハク酸、シュウ酸、及び1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸が好ましく、特に、硫酸、シュウ酸、及び1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸が好ましい。

酸化アルミニウム溶解剤の含有量は、デポ剥離性と配線防食性とのバランス、及び洗浄中のpH変化を低くする観点から、0.01～5重量%が好ましく、0.01～3重量%がより好ましく、0.01～2重量%が更に好ましく、0.05～2重量%が特に好ましい。

アルミニウム腐食抑制剤とは、アルミニウムの腐食を防止する効果を有する剤をいい、その腐食防止効果に優れる観点から無機酸塩及び／又は有機酸塩が好ましい。さらに、無機酸塩及び有機酸塩は、デポである金属酸化物等が溶解された際にpH変化を抑える働きがあり、緩衝剤として働いていると推定している。無機酸塩及び有機酸塩としては、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、塩酸塩及び硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩であることが望ましい。具体的には、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、スルホコハク酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、メタンスルホン酸アンモニウム、ホスホン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、四硼酸アンモニウム等が挙げられる。陽イオンに注目するとアンモニウム塩以外にもアミン塩でも第四級アンモニウム塩でもよい。アミンとしては塩基

性を示すものであれば特に限定されるものではなく、ヒドロキシルアミンやジエチルヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン類、エチルアミン、プロパンジアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン類、アニリン、ベンジルアミン等の芳香族アミン類等が挙げられる。第四級アンモニウム塩を形成する第四級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン等が挙げられる。これらの組合せの中でも、硫酸アンモニウム、テトラメチルアンモニウム硫酸塩、硫酸メチルエタノールアミン塩、硫酸メチルジエタノールアミン塩、塩化アンモニウムが特に好ましく、硫酸アンモニウムが最も好ましい。

本態様3の剥離剤組成物におけるアルミニウム腐食抑制剤の含有量は、アルミニウム配線等の金属材料に対する防食性やデポ溶解性を維持するために洗浄中のpH変化を抑える観点から、0.2～40重量%が好ましく、0.5～30重量%がより好ましく、1～20重量%が更に好ましく、5～10重量%が特に好ましい。

本態様3における酸化アルミニウム溶解剤とアルミニウム腐食抑制剤の配合重量比（酸化アルミニウム溶解剤／アルミニウム腐食抑制剤）は、デポ剥離性と配線防食性を維持して連続洗浄する観点から、2/1～1/30であることが好ましく、1/2～1/30がより好ましく、1/4～1/30が更に好ましく、1/6～1/25が更に好ましい。

また、酸化アルミニウム溶解剤とアルミニウム腐食抑制剤の組み合わせは前記のものの中から適宜選択され、特に限定されないが、デポ剥離性、配線防食性に優れ、pH変化が小さいという3つの特性に特に優れる点で、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸と硫酸塩との組み合わせ、硫酸と硝酸塩との組み合わせ、シュウ酸とホスホン酸塩との組み合わせ等が好適例として挙げられる。

。

また、前記態様 1 での溶解剤と抑制剤との好適例の組み合わせは、本態様 3 においても好適例として使用され得る。

本態様 3 の剥離剤組成物の pH は、特に、1 以上のときアルミニウム腐食抑制剤が効きやすく配線腐食防止に優れ、10 以下の場合にはデポ剥離性に優れ、中でも、6 以下のとき酸化アルミニウム溶解剤によるアルミニウム配線デポ剥離性が優れ、7 以上の場合にはホール形成時の層間膜由来のデポ剥離性に特に優れる。

したがって、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、pH は 1 ～ 10 が好ましい。また、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポ剥離性に優れるという観点から、pH は 1 ～ 6 がより好ましく、1 ～ 5 が更に好ましく、1 ～ 4 が更に好ましく、1 ～ 3 が更に好ましい。

また、ホール形成時の層間膜由来のデポ剥離性と配線防食性との両立の観点、ならびに TEOS などの成膜成分由来のデポ及びレジスト由来のデポ剥離性に優れるという観点から、pH は 6 ～ 10 が好ましく、7 ～ 9.5 が更に好ましく、7.5 ～ 9.0 が特に好ましい。

さらに、デポ剥離性、配線防食性を維持し、洗浄中の pH 変化を大きくしない範囲で、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。例えば、浸透性等を付与するために、水溶性溶剤を添加してもよく、その含有量は 30 重量%以下が好ましく、20 重量%以下がより好ましく、10 重量%以下が更に好ましい。水溶性溶剤としてはブチルジグリコールなどのグリコール系化合物が挙げられる。また、含フッ素化合物は配線の防食性や廃液処理の問題からできるだけ含まない方がよいが、上記の機能を阻害しない範囲で添加することは可能であり、その含有量は 0.1 重量%以下が好ましく、より好ましくは 0.05 重量%以下、より好ましくは 0.01 重量%以下、更に好ましくは 0.001 重量%以下であり、特に好ましくは含まないことである。その他、防食剤、界面活性剤、防腐剤等を目

的に応じて添加することができる。

本態様3の剥離剤組成物は、媒体に前記酸化アルミニウム溶解剤、アルミニウム腐食抑制剤等を公知の方法で混合して製造することができる。また、2液に分けて調製したものを使用時に混合して1液にして使用してもかまわない。

本態様3の連続洗浄方法は、前記剥離剤組成物を用いて60℃以下で洗浄する工程を有するものであり、特に、優れたデポ剥離性と配線防食性が長期洗浄でも維持できるため、従来では適用できなかった配線幅が180 nm以下という微細な配線を有する半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄にも使用できる。配線幅が500 nmあるいはそれ以上の半導体基板においては、配線幅が広いために、デポを除去した際の配線金属の腐食が小さくなくてもそれにより電気抵抗は上昇しにくく問題になりにくい。しかし、高集積化、高速化に伴い、配線幅が180 nm以下の狭い配線になると、腐食量が大きいと電気抵抗の増加が顕著になり通電不良が発生する恐れが出てくる。かかる状況に対して本態様3の連続洗浄方法は、デポ剥離性が高く、かつ配線金属の腐食量も極めて小さい状態が連続して維持できるため、配線幅の狭い半導体基板又は半導体素子、中でも、配線幅が180 nm以下のアルミニウム配線を有する半導体基板又は半導体素子に特に有利に適用できる。

本態様3の連続洗浄方法において、半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法の手段としては、特に限定されるものではなく、浸漬剥離洗浄、揺動剥離洗浄、枚葉剥離洗浄、スピナーのような回転を利用した剥離洗浄、パドル洗浄、気中又は液中スプレーによる剥離洗浄、超音波を用いた剥離洗浄等が挙げられるが、中でも、浸漬剥離洗浄と揺動剥離洗浄に好適である。

洗浄温度は、デポの溶解性、デポ剥離性、金属配線材料の防食性、安全性、及び操業性の観点から60℃以下であり、50℃以下が好ましい。なお、前記剥離洗浄手段における、他の洗浄条件については、特に限定はない。

剥離剤組成物で洗浄した後のすすぎ工程においては、水すすぎが可能である。

従来のフッ化アンモニウム系剥離剤やヒドロキシルアミン等のアミン系剥離剤は、溶剤系の剥離剤であるために水ではすすぎにくく、また、水との混合で配線等の腐食が起こる恐れがあるため、一般的にイソプロパノール等の溶剤ですすぐ方法が用いられていた。しかし、本態様3の剥離剤組成物は水系である点と、抑制剤の含有により配線の腐食が抑えられる点から、水過剰になっても配線の腐食に対する耐性は高い。これにより、水すすぎが可能となり、環境負荷が極めて小さく経済的な剥離洗浄方法が得られる。

本態様3の半導体（例えば、半導体基板又は半導体素子）の製造方法は、前記連続洗浄方法を用いた洗浄工程を有するものであり、具体的には、半導体基板又は半導体素子を前記の連続洗浄方法を用いて洗浄する工程を有することを特徴とする。該連続洗浄方法を用いて得られる半導体基板又は半導体素子は、デポの残留や金属配線材料の腐食が極めて少ないものであり、従来の洗浄方法では適用できなかった配線幅が180 nm以下という微細な配線を有する半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄にも使用できるため、より小型で高性能なLCD、メモリ、CPU等の電子部品の製造に好適に使用できる。

なお、本態様3の発明は、アルミニウム、銅、タングステン、チタン等の金属を含む配線を有する半導体基板及び半導体素子の製造に適しており、アルミニウム及びチタン由来のデポに対する剥離性に優れるため、中でもアルミニウム及び／又はチタンを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子の製造に好適に用いられる。

実施例

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に記載し説明するが、この実施例は本発明を単に開示するものであり、何ら限定することを意味するものではない。

実施例 I-1～I-15、比較例 I-1～I-11

I-1. アルミナ溶解試験及びアルミニウムエッチング試験

表 1 に、標準試験（A-1）により測定した溶解剤のアルミナ溶解量の結果を、また、表 2 には、標準試験（B-1）により測定した抑制剤のアルミニウムエッチング量を示す。

表 1

溶解剤	アルミナ溶解量 (ppm)
リン酸	2 6
ホスホン酸	3 1
塩酸	1 6
硝酸	1 5
硫酸	2 2
硼酸	1
スルホコハク酸	1 3
メタンスルホン酸	1 7
シュウ酸	2 6
1-ヒドロキシエチルピペリジン-1,1-ジスルホン酸(HEDP)	2 0
ドデシルベンゼンスルホン酸(LAS)	5
プロピオン酸	5
無水フタル酸	不溶
イソ酪酸	6
酢酸	7
エチレンジアミン四酢酸	不溶
硫酸+シュウ酸 ¹⁾	3 3
イソ酪酸+酢酸 ¹⁾	1 1

1) : 2成分の混合率は50/50（重量比）で合計量が0.2重量%の水溶液となるように調整した。

表 2

抑制剤	アルミニウムエッチング 量(nm)
添加なし	8. 0
ホスホン酸アンモニウム	6. 0
硝酸アンモニウム	6. 1
塩化アンモニウム	1. 8
硫酸アンモニウム	3. 0
硫酸メチルジエタノールアミン塩	3. 2
硫酸テトラメチルアンモニウム塩	3. 5
四硼酸アンモニウム	5. 9
リン酸アンモニウム	44. 6
フッ化アンモニウム	> 500
酢酸アンモニウム	0
クエン酸アンモニウム	0
シュウ酸アンモニウム	2. 7
スルホコハク酸アンモニウム	1. 0
メタンスルホン酸アンモニウム	1. 2
テトラメチルアンモニウム蟻酸	0. 6
テトラメチルアンモニウム酢酸	1. 5
ポリオキシエチレンオキシド 硫酸ナトリウム	7. 5

I-2. 評価用ウェハ

以下の条件で、配線幅 $0.5\mu\text{m}$ (500nm)、及び $0.18\mu\text{m}$ (180nm) のアルミニウム (Al) 配線を有するパターン付きウェハと $0.5\mu\text{m}$ (500nm) 径のホールを有するパターン付ウェハを 1cm 角に分解し、洗浄試験に使用した。

(アルミニウム配線の構造)

TiN / Al-Si / TiN / Ti / SiO₂ / 下地

I - 3. 剥離剤組成物の調製

表 1 及び 2 に示した溶解剤及び抑制剤を用いて、表 3 ～ 4 に示す組成（数値は重量％）の剥離剤組成物を調製した。

I - 4. 剥離性評価

(1) 剥離方法：30 ml の剥離剤組成物に 40 °C で 15 分間、評価用ウェハを浸漬し、剥離した。

(2) すすぎ方法：30 ml の超純水に 25 °C で 1 分間、評価用ウェハを浸漬し、これを 2 回繰り返してすすぎとした。

(3) 評価方法：すすぎを終えた評価用ウェハを乾燥後、FE-SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて 50000 倍～100000 倍の倍率下でアルミニウム配線デポの剥離性、ホールを有するパターン付ウェハでの層間膜デポの剥離性及び防食性の評価を下記の 4 段階で行った。

ただし、比較例 9 のみ、剥離方法の浸漬条件を 25 °C で 5 分間にして評価した。

(Al 配線デポ剥離性・層間膜デポの剥離性)

◎：デポの残存が全く確認されない

○：デポが一部残存している

△：デポが大部分残存している

×：デポ除去できず

(Al 配線防食性)

◎：Al 配線の腐食が全く確認されない

○：絶縁材料の腐食が一部発生している

△：絶縁材料の腐食が大部分発生している

×：絶縁材料の腐食が発生している

なお、合格品はアルミニウム配線デポ剥離性又は層間膜デポの剥離性と、アルミニウム配線防食性とのいずれも◎か○であるものとする。

表 3

実施例番号	剥離組成物					希釈倍率 (1)	評価結果			
	溶解剤 (重量%)	抑制剤 (重量%)	水 重量%	他の添加剤 (重量%)	pH		配線幅500nm		配線幅180nm	
							デポ剥離性	防食性	デポ剥離性	防食性
I-1	ホスホン酸(0.2)	メタンスルホン酸70モノカム(5.0)	94.8		3.5	1	◎	◎	◎	○
I-2	硫酸(1.0)	硝酸70モノカム(25.0)	74.0		3.1	1	◎	◎	◎	○
I-3	硫酸(1.0)	硝酸70モノカム(25.0)	74.0		3.1	5	◎	◎	◎	○
I-4	シュウ酸(1.0)	ホスホン酸70モノカム(30.0)	69.0		2.3	1	◎	◎	◎	○
I-5	シュウ酸(1.0)	ホスホン酸70モノカム(30.0)	69.0		2.3	5	○	◎	◎	◎
I-6	スルホコハク酸(0.5)	塩化70モノカム(4.0)	92.5	DMSO (3.0)	3.2	1	○	◎	○	◎
I-7	HEDP(1.0)	硫酸70モノカム(20.0)	79.0		2.1	1	◎	◎	○	◎
I-8	HEDP(1.0)	硫酸70モノカム(20.0)	79.0		2.8	5	◎	◎	◎	◎
I-9	HEDP(0.2)	硫酸70モノカム(4.0)	95.8		2.2	1	◎	◎	◎	◎
I-10	HEDP(1.0)	硫酸70モノカム(5.0)	94.0		2.2	1	◎	◎	◎	◎
I-11	HEDP(2.0)	硫酸70モノカム(5.0)	93.0		1.9	1	◎	◎	◎	◎
I-12	HEDP(5.0)	硫酸70モノカム(5.0)	90.0		1.6	1	◎	○	◎	○
I-13	硫酸(0.1) シュウ酸(0.1)	硫酸70モノカム(5.0)	94.8		2.3	1	◎	◎	◎	◎
I-14	HEDP(0.2)	硫酸70モノカム(4.0)	95.8		8.0 ²⁾	1	◎ ⁴⁾	◎ ⁴⁾	◎	◎
I-15	HEDP(0.2)	硫酸70モノカム(4.0)	95.8		9.0 ³⁾	1	◎ ⁴⁾	○ ⁴⁾	◎	○

1) 記載数値倍率は水で希釈して使用した。「1」は1倍希釈(原液)、「5」は5倍希釈を示す。

2) アンモニウム水でpH調整した。

3) アミンでpH調整した。

4) 実施例I-14、I-15での配線幅500nmの評価は、いずれもホールを有するパターン付ウェハでの層間膜のデポ剥離性の評価である。

表 4

	剝離組成物						希釈 倍率 ²⁾	評価結果			
	溶解剤 (重量%)	抑制剤 (重量%)	水 重量%	他の添加剤 (重量%)	pH	配線幅500nm		配線幅180nm			
						剥離性		防食性	剥離性	防食性	
比較 例 番 号	I-1	HEDP(0.2)	—	99.8	—	1.8	◎	△	◎	×	
	I-2	ホスホン酸(0.2)	—	99.8	—	1.2	◎	×	◎	×	
	I-3	—	硫酸アゾニウム(4.0)	96.0	—	5.3	×	◎	△	◎	
	I-4	—	酢酸アゾニウム(5.0)	95.0	—	4.8	×	◎	×	◎	
	I-5	硼酸(0.5)	硝酸アゾニウム(5.0)	94.5	—	5.6	△	◎	△	◎	
	I-6	LAS(0.5)	硝酸アゾニウム(5.0)	94.5	—	5.6	×	◎	△	◎	
	I-7	塩酸(2.0)	リン酸アゾニウム(25.0)	73.0	—	3.5	◎	△	◎	×	
	I-8	塩酸(2.0)	リン酸アゾニウム(25.0)	73.0	—	3.5	◎	×	◎	×	
	I-9 ¹⁾	フロピオン 酸(5.0)	テトラメチルアゾニウム硫酸 (5.0)	41.9	NH ₄ F (8) DMF (40) EP120A(0.1)	2.6	△	○	△	×	
	I-10	フロピオン 酸(5.0)	テトラメチルアゾニウム硫酸 (5.0)	41.9	NH ₄ F (8) DMF (40) EP120A(0.1)	2.6	◎	△	◎	×	
	I-11	酢酸(10.0)	ポリオキシエチレンテトラリル硫酸ナトリウム (10.0)	80.0	—	3.6	○	△	○	×	

1) 25℃、5 分間浸漬
2) 記載数値倍率は水で希釈して使用した。「1」は1倍希釈(原液)、「5」は5倍希釈を示す。

なお、表中、

HEDPは1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、

LAS はドデシルベンゼンスルホン酸、

DMSOはジメチルスルホキシド、

DMF はジメチルホルムアミド、

EP120Aはポリオキシエチレンフェニルエーテル（第一工業製薬社製）を示す。

表3、4の結果より、実施例I-1～I-15で得られた剥離剤組成物は、いずれも比較例I-1～I-11で得られたものに比べて、デポ剥離性及び防食性に優れたものであり、特に、配線幅が180nmと極めて微細な配線であっても腐食が大幅に抑えられたものであることがわかる。また、実施例I-1～I-15で得られた剥離剤組成物は、15分という短時間の浸漬時間でも優れたデポ剥離性を有するものであることがわかる。

実施例II-1、II-2及び比較例II-1、II-2

II-1. 剥離剤組成物の調製

表5に示した組成（数値は重量％）を有する剥離剤組成物を調製し、評価に用いた。

表 5

	酸			無機酸塩／有機酸塩			水
	種類	溶解度 (g/ 水100g)	量 (重量%)	種類	溶解度 (g/ 水100g)	量 (重量%)	量 (重量%)
実施例 II-1	硫酸	100以上	0.3	硝酸 アモニウム	100以上	5.0	94.7
実施例 II-2	シュウ酸	11.6	0.2	硫酸 アモニウム	43.3	8.0	91.8
比較例 II-1	酢酸	100以上	0.5	シュウ酸 アモニウム	5.0	2.5	97.0
比較例 II-2	安息香酸	0.34	0.2	塩化 アモニウム	28.2	5.0	94.8

II-2. 評価用ウェハ

以下の条件で、配線幅 500 nm、及び180 nmのアルミニウム (Al) 配線を有するパターン付きウェハを1 cm角に分解し、洗浄試験に使用した。

(アルミニウム配線の構造)

TiN / Al-Si / TiN / Ti / SiO₂ / 下地

II-3. 剥離性評価

(1) 剥離方法：30 ml の剥離剤組成物に40℃で15分間、評価用ウェハを浸漬し、剥離した。

(2) すすぎ方法：30 ml の超純水に25℃で1分間、評価用ウェハを浸漬し、これを2回繰り返してすすぎとした。

(3) 評価方法：すすぎを終えた評価用ウェハを乾燥後、FE-SEM (走査型電子顕微鏡) を用いて50000 倍～100000倍の倍率下でアルミニウム配線デポの剥離性及び腐食性の評価をそれぞれ、下記の4段階で行った。

(アルミニウム配線のデポ剥離性)

◎：デポの残存が全く確認されない

○：デポが一部残存している

△：デポが大部分残存している

×：デポが除去できない

(アルミニウム配線の防食性)

◎：アルミニウム配線の腐食が全く確認されない

○：絶縁材料の腐食が一部発生している

△：絶縁材料の腐食がかなり発生している

×：絶縁材料の腐食が著しく発生している

なお、合格品はアルミニウム配線デポ剥離性とアルミニウム配線防食性のいずれ

れも◎か○であるものとする。

II-4. 析出物の評価方法

100 gの剥離剤組成物を200 mlビーカーに入れ、40℃の恒温槽中で、スターラーで攪拌しながら、10時間、蓋を閉めずに開放系で放置した。その後、ビーカーを取り出し、析出物の有無を目視で確認した。

なお、得られた剥離剤組成物の酸化アルミニウム溶解量とアルミニウムエッチング量は、前記標準試験（A-2）、（B-2）に従って測定した。

これらの結果を表6に示す。

表 6

	pH	酸化アルミニウム 溶解量 (ppm)	アルミニウム エッチング量 (nm)	配線幅500 nm		配線幅180 nm		析出物 40℃×10時間 循環後
				デポ 剥離性	アルミニウム配線 腐食性	デポ 剥離性	アルミニウム配線 腐食性	
実施例 II-1	2.1	21.3	2.6	◎	◎	◎	◎	なし
実施例 II-2	2.8	18.6	3.8	◎	◎	◎	○	なし
比較例 II-1	3.1	8.7	5.8	△	○	○	△	あり ¹⁾
比較例 II-2	3.5	7.6	4.3	△	○	△	○	あり ¹⁾

1) : 剥離剤液面上層の容器壁に白色析出物が発生した。

表5、6の結果より、実施例II-1、II-2の剥離剤組成物は、比較例II-1、II-2のものに比べて、アルミニウム配線のデポ剥離性及び腐食防止性が共に優れたものであり、長時間保存しても析出物が生じないものであることがわかる。

特に、実施例II-1、II-2の剥離剤組成物は、配線幅180nmという極めて微細なアルミニウム配線においても、優れたデポ剥離性及び腐食防止性を示すものであることがわかる。

実施例III-1～III-3、比較例III-1～III-3

III-1. 剥離剤組成物

表7に示した組成を有する剥離剤組成物を調製し、評価に用いた。

表 7

	酸化アルミニウム溶解剤		アルミニウム腐食抑制剤		その他		水	酸化アルミニウム溶解量 (ppm)	アルミニウムエッチング量 (nm)
	種類	量 ¹⁾	種類	量 ¹⁾	種類	量 ¹⁾	量 ¹⁾		
実施例 III-1	HEDP	0.3	硫酸アルミニウム	4.5	—	—	95.2	19.8	3.4
実施例 III-2	シュウ酸	0.3	硝酸アルミニウム	5.0	—	—	94.7	20.2	5.6
実施例 III-3	シュウ酸	0.5	塩化アルミニウム	8.0	BDG	3.0	88.5	21.8	3.8
比較例 III-1	リン酸	0.5	—	—	—	—	99.5	16.5	9.2
比較例 III-2	HEDP	0.3	—	—	—	—	99.7	18.2	8.0
比較例 III-3	シュウ酸	0.2	—	—	BDG	5.0	94.8	17.6	10.0

1) : 重量%

表中、HEDPは1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、BDGはブチルジグリコールをそれぞれ示す。

III-2. 標準試験(A-2)、標準試験(B-2)

前記の標準試験方法に基づき、酸化アルミニウム溶解量及びアルミニウムエッチング量を測定した。結果は、表7に示した。

III - 3. pH変化の測定

前記標準試験（A-2）の1）における昇温前の剥離剤組成物のpHを25℃で測定し、これを「初期」pHとした。その後、同2）の操作を経て、3）の遠心分離後、上澄み液のpHを「標準試験後」pHとした（25℃）。これら2つの値の絶対値をpH「変化量」とし、結果を表7に示した。

III - 4. 評価用ウェハ

以下の条件で、配線幅 0.5 μm (500 nm)、及び0.18 μm (180 nm) のアルミニウム（Al）配線を有するパターン付きウェハを1 cm角に分解し、洗浄試験に使用した。

（アルミニウム配線の構造）

TiN / Al-Si / TiN / Ti / SiO₂ / 下地

III - 5. 剥離性評価

1) 初期剥離性

（1）剥離方法：30 ml の剥離剤組成物に40℃で15分間、評価用ウェハを浸漬し、剥離処理した。

（2）すすぎ方法：30 ml の超純水に25℃で1分間、評価用ウェハを浸漬し、これを2回繰り返してすすぎとした。

（3）評価方法：すすぎを終えた評価用ウェハを乾燥後、FE-SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて50000 倍～100000倍の倍率下でアルミニウム配線デポの剥離性及び防食性の評価を下記の4段階で行った。

2) 標準試験後の剥離性

（1）剥離方法：標準試験で行った剥離剤組成物30 ml に40℃で15分間、

評価用ウェハを浸漬し、剥離した。

(2)、(3)は、初期剥離性と同様の操作で行い、アルミニウム配線のデポ剥離性、防食性を評価した。

(アルミニウム配線デポ剥離性)

◎：デポの残存が全く確認されない

○：デポが一部残存している

△：デポが大部分残存している

×：デポが除去できない

(アルミニウム配線防食性)

◎：Al配線の腐食が全く確認されない

○：絶縁材料の腐食が一部発生している

△：絶縁材料の腐食がかなり発生している

×：絶縁材料の腐食が著しく発生している

なお、合格品はアルミニウム配線デポ剥離性とアルミニウム配線防食性のいずれも◎か○であるものとする。これらの結果を表8に示す。

表 8

	pH			配線幅500 nm				配線幅180 nm			
	初期	標準試験後	変化量	初期		標準試験後		初期		標準試験後	
				デポ剥離性	Al配線腐食性	デポ剥離性	Al配線腐食性	デポ剥離性	Al配線腐食性	デポ剥離性	Al配線腐食性
実施例 III-1	2.2	2.1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 III-2	1.9	1.7	0.2	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○
実施例 III-3	1.8	1.7	0.1	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○
比較例 III-1	2.1	1.1	1.0	◎	○	◎	△	◎	△	◎	×
比較例 III-2	2.2	1.4	0.8	○	○	○	△	◎	△	◎	×
比較例 III-3	1.8	1.1	0.9	◎	△	○	△	◎	△	◎	×

表 8 の結果より、実施例 III - 1 ～ III - 3 で得られた剥離剤組成物を用いた洗浄方法では、比較例 III - 1 ～ III - 3 に比べ、連続洗浄を仮定して行った酸化アルミニウムを溶解した標準試験後も、十分なデポ剥離性及び防食性を維持しており、特に、配線幅が 180 nm と極めて微細な配線であっても腐食性が悪化しないことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明について、前記態様 1 の剥離洗浄方法は、半導体素子形成時に発生するアルミニウム配線デポやビアホール底のチタン由来のデポに対し優れた剥離性を有し、且つ配線幅の狭い配線金属材料に対してもエッチングが起こらず防食性に優れる。従って、前記態様 1 の剥離洗浄方法を用いることで、半導体素子の高速化、高集積化が可能となり、品質の優れた LCD、メモリ、CPU 等の電子部品を製造することができるという効果が発現される。

また、前記態様 2 の剥離剤組成物を用いて半導体素子形成時に発生するアルミ

ニウム配線デポやビアホール底のチタン由来のデポを剥離する際に、半導体の電気特性等の品質に大きく影響を与える汚染を防止することができるという効果が奏される。

また、前記態様 3 の剥離剤組成物を、半導体素子形成時に発生するアルミニウム配線デポやビアホール底のチタン由来のデポを剥離する半導体の剥離洗浄工程で用いることにより、半導体の品質に大きく影響を与えるデポの残存や配線の腐食を防止することができ、かつ新しい剥離剤を追加したり入替えることなく長期に連続して洗浄することができるため、半導体の生産性を上げられ、高性能の LCD、メモリ、CPU 等の電子部品を経済的に製造することができるという効果が奏される。

したがって、本発明の剥離洗浄方法は、高速化、高集積化がより進んだ、品質の優れた LCD、メモリ、CPU 等の電子部品の製造に適用することができる。

また、本発明の剥離剤組成物は、より小型で高性能な LCD、メモリ、CPU 等の電子部品の製造、中でもアルミニウム及び／又はチタンを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子の洗浄に好適に使用することができる。

以上に述べた本発明は、明らかに同一性の範囲のものが多数存在する。そのような多様性は発明の意図及び範囲から離脱したものとはみなされず、当業者に自明であるそのような全ての変更は、以下の請求の範囲の技術範囲内に含まれる。

請求の範囲

1. 金属配線を含む半導体基板又は半導体素子を剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する方法であって、前記剥離剤組成物が、標準試験（A-1）によるアルミナ溶解量が10 ppm以上の溶解剤と標準試験（B-1）によるアルミニウムエッチング量が7 nm以下である抑制剤とを含有し、含フッ素化合物を実質的に含有しないものである半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。
2. 溶解剤が酸である請求項1記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。
3. 抑制剤が無機酸塩及び／又は有機酸塩である請求項1又は2記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。
4. 抑制剤が、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、塩酸塩、及び硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩である請求項1～3いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。
5. 溶解剤と抑制剤の重量比（溶解剤／抑制剤）が、2／1～1／30である請求項1～4いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。
6. 水を50重量%以上含み、かつpHが1～10である請求項1～5いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。
7. 金属配線が180 nm以下の配線幅を有するアルミニウム配線を含む請求項1～6いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。

8. 配線幅180 nm以下の金属配線を含む半導体基板又は半導体素子を剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する方法であって、前記剥離剤組成物が、標準試験（A-1）によるアルミナ溶解量が10 ppm以上の溶解剤と標準試験（B-1）によるアルミニウムエッチング量が7 nm以下である抑制剤とを含有する半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。

9. 金属配線が、アルミニウム、銅、タングステン、チタンからなる群から選ばれる1以上の金属を含む金属配線である請求項1～8いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。

10. 請求項1～9いずれか記載の半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法を含む工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法。

11. 酸と、無機酸塩及び／又は有機酸塩とを含有する剥離剤組成物であって、以下の（i）～（v）：

（i）酸が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸で、無機酸塩及び／又は有機酸塩がカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、塩酸塩、及び硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩、

（ii）酸が硫酸で、無機酸塩が硫酸塩及び／又は硝酸塩、

（iii）酸がシュウ酸で、無機酸塩がホスホン酸塩、

（iv）酸が硫酸及びシュウ酸で、無機酸塩が硫酸塩、

（v）酸が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸及びシュウ酸で、無機酸塩が硫酸塩

のいずれかの成分を含む剥離剤組成物。

12. a) 水とb) 水への溶解度（25℃）が10 g以上／水100 gの化合物とを

含有してなる剥離剤組成物であって、a)の含有量が50～99.8重量%で、b)の含有量がa)を除いた部分の90重量%以上であり、さらに標準試験(A-2)での酸化アルミニウム溶解量が10ppm以上かつ標準試験(B-2)でのアルミニウムエッチング量が7nm以下である剥離剤組成物。

13. b)の化合物として、酸と、無機酸塩及び／又は有機酸塩とを含有する請求項12記載の剥離剤組成物。

14. 酸を0.01～5重量%、無機酸塩及び／又は有機酸塩を0.2～40重量%含有する請求項13記載の剥離剤組成物。

15. pHが1～10である請求項12～14いずれか記載の剥離剤組成物。

16. 請求項12～15いずれか記載の剥離剤組成物を用いた半導体の洗浄方法。

17. 半導体の配線幅が180nm以下のアルミニウム配線を有するものである請求項16記載の半導体の洗浄方法。

18. 請求項16又は17記載の洗浄方法を用いた洗浄工程を有する半導体の製造方法。

19. 酸化アルミニウム溶解剤とアルミニウム腐食抑制剤を含有する水系剥離剤組成物であって、1)水の含有量が50重量%以上、2)標準試験(A-2)での酸化アルミニウム溶解量が10ppm以上、3)標準試験(B-2)でのアルミ

ニウムのエッチング量が7 nm以下、かつ4) 標準試験(A-2) 前後でのpH変化が0.5 以下である剝離剤組成物。

20. 酸化アルミニウム溶解剤が酸であり、アルミニウム腐食抑制剤が無機酸塩及び／又は有機酸塩である請求項19記載の剝離剤組成物。

21. 剝離剤組成物のpHが1～10である請求項19又は20記載の剝離剤組成物。

22. 請求項19～21いずれか記載の剝離剤組成物を用いて60℃以下で洗浄する工程を有する半導体の連続洗浄方法。

23. 配線幅が180 nm以下のアルミニウム配線を有する半導体基板又は半導体素子を用いる請求項22記載の半導体の連続洗浄方法。

24. 請求項22又は23記載の連続洗浄方法を用いた洗浄工程を有する半導体の製造方法。